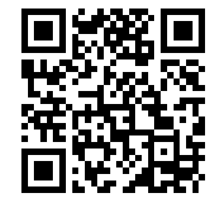
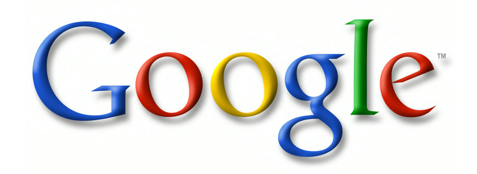





LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Jena Univ.
Received Nov., 1891.
Accessions No. 42602 Shelf No.



Zur

Kenntniss der Oxyanthrachinon

INAUGURAL-DISSERTATION

der

philosophischen Facultät zu Jena

zur Erlangung

der

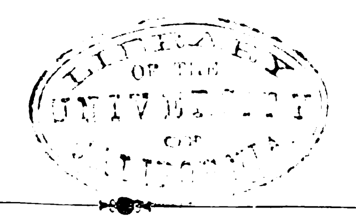
Doctorwürde

vorgelegt

von

Ernst Noah

aus Berlin.



BERLIN NW.

Druck von A. Haack, Dorotheenstr. 55.

1887.



Seiner lieben Mutter

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

I. Theil.

Einleitung.

Das Anthracen, dem nach der herrschenden Anschauung die Constitutionsformel

```
         1'       1
   2' /\  /\ /\  /\ 2
     |  ||  |  |  |
   3' \/  \/ \/  \/ 3
         4'       4
```

zukommt, ist die Muttersubstanz einer ganzen Reihe von Verbindungen, die sich dadurch vom Anthracen ableiten, dafs die Wasserstoffatome desselben durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt sind, von Verbindungen, unter denen vor Allem die sauerstoffhaltigen seit langer Zeit das Interesse des Chemikers in Anspruch genommen haben.

Wird das Anthracen mit Chromsäure oxydirt, so gelangt man zum Anthrachinon,

```
         1'  CO   1
   2' /\  /\  /\  /\ 2
     |  |    |    |
   3' \/  \/  \/  \/ 3
         4'  CO   4
```

welches seinem ganzen chemischen Verhalten und seinen verschiedenen synthetischen Bildungsweisen nach als Diketon aufgefasst werden muss.

Führt man in das Anthrachinon Hydroxylgruppen (OH) ein so erhält man Oxyanthrachinone, von denen ein Theil für die

Technik durch ihr Färbevermögen von grosser Bedeutung geworden ist. Und zwar färben nach der Hypothese von Liebermann und v. Kostanecki[1]) alle diejenigen Oxyanthrachinone, die zwei Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung d. h. in der Stellung 1 : 2 haben: $C_{14}H_8O_4$.

Theoretisch sind zwei Monooxyanthachinone möglich, die auch beide dargestellt sind.

Treten zwei Hydroxylgruppen in das Antrachinon, so können dieselben zehn Isomere bilden, von denen neun bekannt sind.

Von den vierzehn möglichen isomeren Trioxyanthrachinonen sind nur sechs bekannt.

Die Oxyanthrachinone mit mehr als drei Hydroxylgruppen sind verhältnissmässig wenig untersucht; es sind drei Oxyanthrachinone mit vier Hydroxylgruppen bekannt. Ein Pentaoxyanthrachynon ist bis jetzt noch nicht erhalten worden, wogegen schon lange ein Antrachinon mit sechs Hydroxylgruppen dargestellt ist.

Man ist zu den Oxyanthrachinonen auf verschiedene Weise gelangt. Ich beabsichtige der Uebersicht halber eine kurze Zusammenstellung der Darstellungsmethoden sowie der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Körper zu geben.

Die wichtigsten Hydroxylderivate des Anthrachinons, das Alizarin

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [1]OH \\ [2]OH \end{matrix} \right.$$

und das Purpurin

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\} C_6H \left\{ \begin{matrix} [1]OH \\ [2]OH \\ [4]OH \end{matrix} \right.$$

kommen als Glycoside in der Wurzel der Krappflanze Rubia tinctorum vor, aus der sie lange Zeit ausschliesslich gewonnen wurden.

Erst im Jahre 1868 sind sie künstlich dargestellt worden; die Feststellung der Thatsache, dass das Alizarin ein Derivat des Anthracens sei, führte Gräbe und Liebermann zur Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen. Hierbei verfuhren sie auf zweierlei Weise.

Das erste von Gräbe und Liebermann[2]) aufgefundene Verfahren zur Darstellung von Alizarin besteht im Verschmelzen von Halogenderivaten des Antrachinons mit Kali. Aus Dibromanthrachinon haben sie zuerst Alizarin erhalten.

$$C_{14}H_6Br_2O_2 + 2\,KOH = C_{14}H_8O_4 + 2\,KBr.$$

---

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. Bd. XVIII. 2146.

[2]) Gräbe und Liebermann, Ann. 160_{121}, Suppl. 7_{121}.

Diese Methode ist dann weiter ausgebildet und verallgemeinert worden. Diehl[1]) hat ein Tetrabromantrachinon mit Natron geschmolzen und ein Trioxyanthrachinon erhalten, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist. v. Pechmann[2]) hat Bromphtalsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt und α-Bromanthrachinon erhalten, welches in der Kalischmelze Erythrooxyanthrachinon $C_{14}H_8O_3$ liefert.

Von diesem Verfahren, das anfangs zur Darstellung des Alizarins im Grossen fast ausschliesslich diente, ging man bald ab, als Gräbe und Liebermann im darauffolgenden Jahr zeigten, dass mit Hülfe der Sulfosäuren das Alizarin einfacher zu gewinnen sei. Man gelangte zu Oxyanthrachinonen durch Schmelzen von Anthrachinonsulfosäuren mit Kali. Hierbei werden die Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt, wie im ersteren Falle die Bromatome durch Hydroxylgruppen, oft bleibt jedoch die Einwirkung nicht hierbei stehen, und es tritt noch eine Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms ein.

Auf diesem Wege erhielten Gräbe und Liebermann[3]) aus Anthrachinonmonosulfosäure beim Schmelzen mit Kali-Alizarin, der Vorgang lässt sich in zwei Phasen folgendermassen veranschaulichen.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3SO_3K + OHK = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3OH + SO_3H_2$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3(OK) + KOH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_2(OK)_2 + 2K$$

Das Kaliumsalz wird dann durch Salzsäure zersetzt. Isoanthraflavin

$$C_6H_3(OH)\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3(OH),$$

dessen Vorkommen zuerst im Rohalizarin von Schunk und Römer[4]) beobachtet worden ist, ist also ebenfalls aus der Anthrachinonmonosulfosäure entstanden. Aus der Anthrachinondisulfosäure bildet sich auf gleiche Weise Anthraflavin[5])

$$C_6H_3(OH)\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3(OH)$$

Caro[6]) schmolz die β-Anthrachinondisulfosäure mit Kali und erhielt nebeneinander Anthra- oder Isopurpurin.

$$C_6H_3(OH)\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_2(OH)$$

[1]) Diehl, Ber. XI. 186.
[2]) v. Pechmann, Ber. XII. 2125.
[3]) Gräbe und Liebermann. Ann. 160_{121}, Suppl. 7_{121}.
[4]) Schunk und Römer, Ber. IX. 379.
[5]) Schunk und Römer, Ber. IV. 359.
[6]) Caro, Ber. IX. 682.

und Flavopurpurin $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$

Liebermann und Delmst[1]) führten nach dieser Methode $\varkappa$-Anthrachinondisulfosäure in Chrysazin

$$C_6H_3(OH)\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3(OH)$$

und Oxychrysazin (Oxyanthrarufin)

$$C_6H_3(OH)\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$$

über. Aus ρ-Anthrachinondisulfosäure erhielten sie auf dieselbe Weise Anthrarufin $C_6H_3(OH)\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3(OH)$

und Oxychrysazin (Oxyanthrarufin).

Oxyanthrachinone bilden sich ausserdem noch beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen in Gegenwart von conc. Schwefelsäure, eine Reaktion, welche es erlaubt, die relative Stellung der Hydroxylgruppen in den Oxyanthrachinonen mit Bestimmtheit anzugeben. Es hat sich gezeigt, dass bei dieser Reaktion keine Umlagerung der Hydroxylgruppen stattfindet, es haben dieselben also die relative Stellung, welche die angewandten Phenole besitzen. Dieser Weg zur Darstellung von Oxyanthrachinonen ist zuerst von Grimm[2]) eingeschlagen worden. Er condensirte Phtalsäureanhydrid mit Hydrochinon vermittelst conc. Schwefelsäure und erhielt Chinizarin.

$$\underset{\text{Phtalsäureanhydrid}}{C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle O} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4{(1)OH \atop (4)OH}} = \underset{\text{Chinizarin.}}{C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2{(1)OH \atop (4)OH}} + H_2O$$

Diese synthetische Bildungsweise von Oxyanthrachinonen ist dann weiter von Bayer und Caro[3]) beobachtet worden, die aus Brenzcatechin und Phtalsäureanhydrid unter den oben angegebenen Bedingungen Alizarin erhielten.

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle O + C_6H_4{(1)OH \atop (2)OH} = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2{(1)(OH) \atop (2)(OH)} + H_2O$$

Ähnlich verhält sich das gewöhnliche Phenol beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure und liefert Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_8O_3 + H_2O$$

---

[1]) Liebermann und Delmst, Ber. XII. 1287.

[2]) Grimm, Ber. VI. 506.

[3]) Bayer und Caro, Ber. VII. 968. 972.

Schliesslich hat noch Auerbach[1]) diese Methode angewandt, indem er Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid vermittelst conc. Schwefelsäure condensirte und Anthragallol erhielt.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_3(OH)_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH(OH)_3 + H_2O$$

Einige Trioxyanthrachinone sind aus Dioxyanthrachinonen erhalten worden, indem man dieselben mit Kali schmolz.

Das Purpurin

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H\begin{matrix}(1)(OH)\\(2)(OH)\\(4)(OH)\end{matrix}$$

ist auf diese Weise aus drei Dioxyanthrachinonen erhalten worden.

Bayer und Caro[2]) gewannen es aus Chinizarin

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\begin{matrix}(1)OH\\(4)OH\end{matrix}$$

Rosenstiehl[3]) aus Xanthopurpurin

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\begin{matrix}(2)OH\\(4)OH\end{matrix}$$

und Laland[4]) aus Alizarin

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\begin{matrix}(1)OH\\(2)OH\end{matrix}$$

Aus diesen drei Reaktionen ist dann die Constitution des Purpurins gefolgert worden. Schunk und Römer haben mehrere Trioxyanthrachinone auf diesem Wege dargestellt, so das Anthrapurpurin

$$C_6H_3(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\begin{matrix}(2)OH\\(3)OH\end{matrix}$$

sowohl aus Isoanthraflavinsäure[5])

$$C_6H_3(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3(OH)$$

wie aus Benzbioxyanthrachinon[6])

$$C_6H_3(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3(OH)$$

Aus der Anthraflavinsäure[7])

$$C_6H_3(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3(OH)$$

---

[1]) Auerbach, Chemiker-Zeitung 1882. 710.
[2]) Bayer und Caro. Ber. VIII. 152.
[3]) Rosenstiehl, Bull. d. l. soc. d. Mulh. 44. 447.
[4]) Laland, Compt. rend. 79. 69.
[5]) Schunk und Römer, Ber. IX. 679.
[6]) Dieselben, Ber. XI. 972.
[7]) Dieselben, Ber. IX. 679.

erhielten sie durch Schmelzen mit Kali-Flavopurpurin

$$C_6H_3(OH) \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_2(OH)_2$$

Das Anthrarufin[1])

$$C_6H_3(OH) \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_3(OH)$$

führten sie in Oxyanthrarufin

$$C_6H_3(OH) \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_2(OH)_2$$

über, welches späteren Untersuchungen zufolge identisch mit Oxychrysazin ist, das Liebermann[2]) durch Schmelzen des Chrysazins mit Kali gewonnen hat. Ein Tetraoxyanthrachinon ist nach dieser Methode von Diehl[3]) aus Purpurin

$$C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H \begin{matrix} (1)OH \\ (2)OH \\ (4)OH \end{matrix}$$

dargestellt worden, das der Entdecker Oxypurpurin benannt hat.

Die älteste Methode zur Darstellung von Oxyanthrachinonen rührt von Robiquet her, der in seiner im Jahre 1836 erschienenen Arbeit: „Ueber die Gallussäure“[4]) eine rothe Säure beschreibt, die beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure entsteht, und der er die Formel $C_7H_4O_4$ beilegte. Die Untersuchung dieses Körpers wurde erst 1860 von Wagner wieder aufgenommen, der die Verbindung nach den Angaben von Robiquet, neu darstellte, ihre Formel $C_{14}H_8O_8$ verdoppelte und sie als Rothgallussäure bezeichnete. Diese Arbeiten wurden von J. Loewe[5]) 10 Jahre später fortgesetzt, er erklärte die Säure, für welche er den Namen Rufigallussäure vorschlug, als nach der Formel $C_{20}H_6O_{12}$ zusammengesetzt und sprach sie als Oxydationsprodukt der Gallussäure an, eine Ansicht, die noch in demselben Jahre in einer von Benno Jaffé[6]) erschienenen Arbeit widerlegt wurde. Diesem Forscher muss das Verdienst zuerkannt werden, den Vorgang bei der Bildung der Rufigallussäure richtig erkannt zu haben. Er wies durch die Aehnlichkeit der Rufigallussäure mit dem Alizarin und dadurch, dass es ihm gelang, dieselbe vermittelst Zinkstaub zu Anthracen zu redu-

[1]) Schunk und Römer, Ber. XI. 1179.
[2]) Liebermann, Ann. 183, 191.
[3]) Diehl, Ber. XI. 185.
[4]) Robiquet, Ann. Chem. Pharm. 19. 204.
[5]) J. Loewe, J. pract. Chemie. 107. 296.
[6]) Benno Jaffé, Ber. III. 694.

ciren, nach, dass Rufigallussäure ein Oxyantrachinon sei, und zwar ein Hexaoxyanthrachinon, welches durch Zusammentreten zweier Molekule Gallussäure unter Austritt zweier Molekule Wasser entstehe. Die Reaction lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

```
                          OH                        CO  OH
HO /\ /COOH              /\ OH          HO /\/\/\ OH
  |  |    +             |  |      =       |  |  |  |        + 2H₂O
HO \/ COOH/              \/ OH          HO \/\/\/ OH
   OH                                        OH  CO
```

Nachdem durch die Arbeit von Benno Jaffé die Bildung des Hexaoxyanthrachinons aus Gallussäure aufgeklärt war, haben in Verfolg dieser Versuche Barth und Senhofer[1]) 1870 aus symmetrischer Dioxybenzoesäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(3)\,OH\\(5)\,OH\end{cases}$$

mittelst conc. Schwefelsäure ein Tetraoxyanthrachinon

```
                          OH                        CO  OH
HO /\ /COOH              /\             HO /\/\/\
  |  |    +             |  |      =       |  |  |  |        + 2H₂O
   \/ COOH/              \/ OH             \/\/\/ OH
   HO                                        HO  CO
```

das Anthrachryson erhalten.

Drei Jahre später haben dieselben Forscher die Metaoxybenzoesäure auf dieselbe Weise behandelt[2]) und ein Produkt erhalten, dem sie den Namen Anthraflavon und die Formel $C_{14}H_8O_4$ gaben. Die Untersuchungen von Rosenstiehl[3]) und Schunk und Römer[4]) haben gezeigt, dass das Anthraflavon ein Gemenge dreier Dioxyanthrachinone ist, des Benzbioxyanthrachinons, des Anthrarufins und der Anthraflavinsäure.

```
                                                 CO
HO /\ /COOH              /\             HO /\/\/\
  |  |    +             |  |      =       |  |  |  |        + 2H₂O
   \/ COOH/              \/ OH             \/\/\/ OH
                                                 CO
```

[1]) Barth und Senhofer, Ann. 164. 109.
[2]) Barth und Senhofer, Ann. 170. 100.
[3]) Rosenstiehl, Bull. d. Soc. d. Chem. 29. 401.
[4]) Schunk und Römer, Ber. XI. 969. 1176.

COOH + COOH, OH, OH = CO, OH, OH, CO $+ 2H_2O$

COOH + COOH, OH, OH = CO OH, HO CO $+ 2H_2O$

Liebermann und Choynacki[1]) haben ein Tetraoxyanthrachinon, das Rufiopin erhalten, indem sie Opiansäure oder Hemipinsäure mit conc. Schwefelsäure condensirten. Die Opiansäure ist eine Dioxybenzoesäure, in der eine Aldehyd und zwei Methylgruppen an Stelle von Wasserstoffatomen sich befinden, während die Hemipinsäure ein Carboxylderivat der Dimethyldioxybenzoesäure ist. Bei diesen Condensationen treten also neben der Wasserabspaltung noch andere Abspaltungen auf.

Schliefslich haben noch Nölting und Bourcart[2]) aus der Protocatechusäure vermittelst conc. Schwefelsäure ein Rufiprodukt gewonnen, welches sie für identisch mit dem Rufiopin halten, die Ausbeute betrug bei dieser Condensation aber nur $^1/_2$ pCt. Alle diese bis jetzt erwähnten Oxyanthrachinone waren dadurch entstanden, dass zwei Molekule derselben Oxybenzoesäure zur Condensation zusammentraten. Seuberlich[3]) änderte die Methode insofern, dass er ein Molekul Oxybenzoesäure mit einem Molekul Benzoesäure zu paaren versuchte.

Er erhitzte Gallussäure mit Benzoesäure und conc. Schwefelsäure. Es war schon nachgewiesen, dass Benzoesäure nicht im Stande ist, durch Erhitzen für sich mit conc. Schwefelsäure Anthrachinon zu liefern, es konnte daher nur durch Condensation zweier Molekule, Gallussäure die Rufigallussäure und durch Condensation eines Molekuls Gallussäure mit einem Molekul Benzoesäure ein Trioxyanthrachinon entstehen. Der Versuch bestätigte diese Voraussicht. Er erhielt neben der Rufigallussäure nur ein Trioxyanthrachinon, das er Anthragallol nannte.

---

[1]) Liebermann und Choynacki, Ann. 162. 323. Ber. IV. 194.

[2]) Nölting und Bourcart. Mon. scient. Bd. II. 458.

[3]) Seuberlich, Ber. X. 39.

$$C_6H_4(COOH)_2 + C_6H_2(OH)_3 = C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_3 + 2\,H_2O$$

(COOH, COOH; OH, OH, OH = CO, CO; OH, OH, OH + 2 H_2O)

Vor zwei Jahren haben Liebermann und v. Kostanecki[1]) die Untersuchungen über die Condensation von Oxybenzoesäuren zu Oxyanthrachinonen vermittelst conc. Schwefelsäure wieder aufgenommen. Es war vor allem wichtig, festzustellen, welche Oxybenzoesäuren sich zu Oxyanthrachinonen condensiren lassen. Bei der Zusammenstellung sämmtlicher Oxyanthrachinone, die durch Condensation von Oxybenzoesäure erhalten worden sind, zeigte es sich, dass bei allen mit Erfolg verwandter Oxybenzoesäuren sich wenigstens ein Hydroxyl in der meta-Stellung zur Carboxylgruppe befand.

Andererseits waren mehrere Oxybenzoesäuren, die Salicylsäure (1:2), die Paraoxybenzoesäure (1:4), die Phloroglucincarbonsäure (1:2:4:6) und die β-Resorcylsäure (1:2:4), bei denen die Hydroxyle andere Stellung inne hatten, mit Schwefelsäure schon behandelt worden, ohne dass man ein Anthrachinonderivat erhalten hatte. Aus dieser Zusammenstellung schlossen die genannten Forscher, dass sich nur solche Oxybenzoesäuren zu Oxyanthrachinonen condensiren lassen, bei denen sich wenigstens ein Hydroxyl in der meta-Stellung zur Carboxylgruppe befindet; dafs die Reaktion um so glatter und die Ausbeute um so grösser ist, jemehr Hydroxylgruppen sich in der meta-Stellung zur Carboxylgruppe befinden.

Nach diesen Beobachtungen gab Seuberlich's[2]) Arbeit über das Anthragallol den Fingerzeig für das weitere Studium dieser Reaktionen. Dieser Forscher hatte, wie oben erwähnt, aus Benzoesäure und Gallussäure ein Trioxyanthrachinon, das Anthragallol erhalten. Es fragte sich nun, ob sich Benzoesäure auch mit anderen meta-Oxybenzoesäuren condensiren lässt; dann ob Molekule verschiedener meta-Oxybenzoesäuren, ob z. B. symm. Dioxybenzoesäure sich mit Gallussäure zu Oxyanthrachinonen paaren lässt, und schliesslich, da schon bewiesen ist, dass Ortho- und Paraoxybenzoesäuren sich nicht zu Anthrachinonderivaten kondensiren lassen, ob es möglich ist, ein Molekul meta-Oxybenzoesäure mit einem Molekul

---

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XVIII. 2142.

[2]) Seuberlich. Ber. X. 39.

ortho oder para Oxybenzoesäure zu einem Oxyanthrachinon zu paaren.

Liebermann und v. Kostanecki[1]) haben in Verfolg ihrer oben erwähnten Arbeit[2]) diese Untersuchungen begonnen. Sie haben Benzoesäure mit meta-Oxybenzoesäure und conc. Schwefelsäure erhitzt. Nach der Theorie lassen sich hierbei durch Condensation zweier Molekule meta-Oxybenzoesäure die drei isomeren Dioxyanthrachinone erwarten, die zuerst von Barth und Senhofer[3]) erhalten, dann von Rosenstiehl[4]) und Schunk und Römer[5]) getrennt worden sind. Aufserdem mufsten aus einem Molekul Benzoesäure und einem Molekul meta-Oxybenzoesäure, die beiden bekannten Monooxyanthrachinone entstehen.

COOH + COOH OH = CO CO OH + 2 H_2O

OH COOH + COOH = CO OH CO + 2 H_2O

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzungen vollkommen, doch war die Ausbeute ziemlich gering. Sie erhielten aus 60 gr Oxybenzoesäure und 120 gr Benzoesäure 20 gr des Gemisches der rohen Oxyanthrachinone. Dieses Gemisch besteht, wie oben gezeigt worden ist, aus fünf verschiedenen Oxyanthrachinonen, die wegen der geringen Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften sehr schwer von einander zu trennen sind. Aus diesem Grunde war die Ausbeute an reinen Monooxyanthrachinonen, auf die es ja bei dieser Arbeit allein ankam, sehr gering. Ihre Identität mit Erythrooxyanthrachinon und Oxyanthrachinon ist aber bestimmt nachgewiesen, so dafs es unzweifelhaft ist, dafs sich Benzoesäure auch mit meta-Oxybenzoesäure paaren lässt.

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XIX. 329.
[2]) Dieselben Ber. XVIII. 2142.
[3]) Barth und Senhofer, Ann. Chem. Pharm. 170. 100.
[4]) Rosenstiehl, Bull. d. Soc. Chem. 29. 401.
[5]) Schunk und Römer, Ber. XI. 969. 1176.

II. Experimenteller Theil.

Erster Abschnitt.

Zum weiteren Beweis dafür, dafs sich Benzoesäure mit allen Oxybenzoesäuren, bei denen sich mindestens eine Hydroxylgruppe in der Metastellung zur Carboxylgruppe befindet, zu Oxyanthrachinonen paaren läfst, habe ich es unternommen, Benzoesäure mit symmetrischer Dioxybenzoesäure, bei der sich die beiden Hydroxylgruppen in der Meta-Stellung zur Carboxylgruppe befinden, vermittelst conc. Schwefelsäure zu condensiren.

Der Theorie zufolge müssen bei dieser Reaktion, aus zwei Molekulen symm. Dioxybenzoesäure das von Barth und Senhofer[1]) auf diese Weise entdeckte Antrachryson nach folgender Formel entstehen:

```
                   OH                 CO  OH
HO ⟨ ⟩ COOH   ⟨ ⟩          HO ⟨ ⟩⟨ ⟩⟨ ⟩
          +                  =                      + 2H₂O
       COOH   ⟨ ⟩ OH            ⟨ ⟩⟨ ⟩⟨ ⟩ OH
   OH                             OH  CO
```

und aus einem Molekul Benzoesäure und einem Molekul symm. Dioxybenzoesäure ein Dioxyantrachinon nach der Formel:

```
                 OH             CO  OH
⟨ ⟩ COOH   ⟨ ⟩           ⟨ ⟩⟨ ⟩⟨ ⟩
       +                 =                  + 2H₂O
    COOH   ⟨ ⟩ OH        ⟨ ⟩⟨ ⟩⟨ ⟩ OH
                                 CO
```

---

[1]) Barth und Senhofer, Ann. Chem. Pharm. 164. 109.

und zwar kann, wegen der symmetrischen Struktur der symmetrischen Dioxybenzoesäure nur ein einziges Dioxyanthrachinon gebildet werden.

Zu diesen Versuchen wurde die symm. Dioxybenzoesäure aus verschiedenen Gründen gewählt. Einerseits entstehen bei der Condensation mit Benzoesäure nur zwei schon bekannte Oxyanthrachinone, von denen man also hoffen durfte, dass sie sich ohne grosse Schwierigkeiten von einander trennen lassen würden. Andererseits wurde allerdings fälschlich erwartet, dass, da zwei Hydroxylgruppen in der Meta-Stellung zur Carboxylgruppe sich befinden, die Bildung des Dioxyanthrachinons eine leichtere sein würde, als dies bei der Arbeit von Liebermann und v. Kostanecki[1]) bei der Bildung der Monooxyanthrachinone der Fall gewesen ist.

Condensation von symm. Dioxybenzoesäure und Benzoesäure.

Das Dioxyantrachinon, welches der Theorie zufolge bei der Condensation von symm. Dioxybenzoesäure und Benzoesäure entstehen soll, besitzt dadurch noch ein besonderes Interesse, dass die hier aus der Synthese folgende Stellung der Hydroxyle dem Xanthopurpurin, dem im Krapp natürlich vorkommenden Alizarinisomeren zugeschrieben wird. Das Xanthopurpurin ist bereits auf verschiedenen Wegen dargestellt worden, so von Schützenberger und Schiffer,[2]) die es aus dem Rohpurpurin des Krapps isolirten. Das Vorkommen des Xanthopurpurins in Gemeinschaft mit Purpurin ist leicht erklärlich, da es aus letzterem durch Reduktion leicht erhalten werden kann.

Das Xanthopurpurinist nach dreierlei Methoden durch Reduction aus dem Purpurin erhalten worden. Schützenberger und Schiffer[3]) behandelten dasselbe in alkalischer Lösung mit Zinnsalz. Rosenstiehl[4]) hat es in Alkali gelöst, die Lösung mit gewöhnlichem Phosphor erwärmt, und nach der Auflösung desselben das Reaktionsprodukt in angesäuertes Wasser gegossen, hierbei scheidet sich Purpuroxanthin in gelben Flocken aus. Drittens haben Liebermann und Fischer[5]) das Purpurin in das Amid übergeführt, und salpetrige Säure auf dasselbe einwirken lassen. Ihrer Angabe

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XIX. 329.
[2]) Schützenberger und Schiffer, Bull. Soc. Chem. 4, 12.
[3]) Schützenberger und Schiffer, Bull. Soc. chem. 1864, I, 70.
[4]) Rosenstiehl, Jahresber. 1874. 487. Ann. Chem. Pharm. (5) 18. 224.
[5]) Liebermann und Fischer, Ann. 183. 213.

zufolge wird hierbei eine Hydroxylgruppe eliminirt, Schunk und Römer[1]) haben die oben erwähnte Arbeit von Schützenberger und Schiffer wieder aufgenommen. Bei der Untersuchung des Handelspurpurins fanden sie ausser dem Xanthopurpurin eine Säure, die beim Erhitzen in Xanthopurpurin und Kohlensäure zerfällt, aus diesem Grunde haben sie die Säure Xanthopurpurincarbonsäure genannt. Schliesslich haben Liebermann und Hagen[2]) das Xanthopurpurin noch künstlich aus dem Nitroanthrachinon dargestellt.

Die vorliegende Synthese ist jedenfalls die erste aus Oxybenzoesäuren, durch die, da bei dieser Reaktion keine Umlagerung der Molekule anzunehmen ist, die Konstitution des Xanthopurpurins definitiv entschieden ist.

Eine Hauptschwierigkeit bei diesem und dem folgenden Theil der Arbeit lag zum grossen Theil in der Beschaffung genügend grosser Mengen symm. Dioxybenzoesäure.

Die symm. Dioxybenzoesäure ist von Barth und Senhofer[3]) zuerst dargestellt worden. Nach ihrer Vorschrift erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren 10 gr Benzoesäure mit 20 gr Vitriolöl, 15—20 gr krystall. Schwefelsäure und 15 gr Phosphorsäureanhydrid 3—4 Stunden auf 250°. Es wurden hierzu möglichst lange und weite Röhren verwendet, die es erlaubten, Portionen von 20 gr Benzoesäure in jeder derselben auf einmal zu verarbeiten und es zeigte sich, dass die Reaktion durch Anwendung grösserer Mengen von Substanz nicht beeinflusst wird. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, die überschüssige Schwefelsäure in der Siedehitze mit Bariumcarbonat neutralisirt. Das nach dem Abfiltriren vom schwefelsauren Baryt im Filtrat gelöste Bariumsalz der Disulfobenzoesäure wird durch Natriumcarbonat in das ebenfalls leicht lösliche Natriumsalz übergeführt. Das trockene und fein gepulverte Natriumsalz wurde in Portionen von 30 gr mit der fünffachen Menge Kali in einer Silberschaale geschmolzen.

Barth und Senhofer geben an, dass dabei die Schmelze erst eine rosa, dann grünliche Färbung annimmt und schliesslich wieder rosafarben wird. Nach meinen Beobachtungen scheinen mir die angegebenen Farbennuancen der Schmelze zum Theil von der Qualität des angewandten Kalis abhängig zu sein, da ich sehr häufig die angegebenen Farbenveränderungen nicht wahrnehmen

---

[1]) Schunk und Römer, Ber. X. 172.
[2]) Liebermann und Hagen, Ber. XV. 1804.
[3]) Barth und Senhofer, Ann. 159. 217.

konnte, das sicherste Zeichen für die Beendigung der Reaktion scheint mir der Beginn der Wasserstoffentwicklung zu sein.

Wenn man nicht zu lange erhitzt, erhält man beinahe die theoretische Ausbeute vom angewandten Natriumsalze der Dioxybenzoesäure. Es wurde regelmässig soviel rohe symm. Dioxybenzoesäure erhalten, als man ursprünglich Benzoesäure angewandt hatte. Nach einmaligem Umkrystallisiren der Säure aus heissem Wasser war sie fast farblos und rein genug, um weiter verarbeitet werden zu können. Die Condensation von symm. Dioxybenzoesaure mit Benzoesäure verläuft meinen Versuchen zufolge am besten, wenn ein Theil symm. Dioxybenzoesäure, 5 Theile Benzoesäure und 25 Theile Schwefelsäure angewandt, und die Mischung 7 Stunden im Oelbade auf 105—110° erhitzt wird. Das noch warme Produkt wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich die Oxyantrachinone in grünen Flocken ausschieden. Zur Gewinnung des Xanthopurpurins wurde die Gesammtflüssigkeit mit dem in ihr suspendirten Niederschlage direkt mehrmals mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und aus dem Rückstande erst die Benzoesäure durch Wasserdampf verjagt. Der dann verbleibende Rückstand wurde mit Benzol behandelt, welches sowohl die Dioxybenzoesäure, wie das Anthrachryson nicht aufnimmt, während Xanthopurpurin gelöst wird.

Der in Benzol lösliche Theil besteht aus fast reinem Xanthopurpurin von gelber Farbe, dessen vollständige Reinigung durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erreicht wurde. Die Ausbeute betrug, nach Abzug von etwa 20 pCt. unverändert zurückgewonnener symm. Dioxybenzoesäure im günstigsten Fall 6—7 pCt. an Xanthopurpurin und etwa 40—50 pCt. an Anthrachryson. Letzteres, in Aether unlöslich, findet sich im Rückstand vor, kann leicht aus demselben gewonnen werden, und entsteht also bei dieser Condensation in vorwiegender Menge.

Xanthopurpurin.

Das auf die oben angegebene Weise gereinigte Xanthopurpurin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln; es sublimirt sehr schön in gelbrothen Nadeln und unterscheidet sich hierin vom Anthrachryson, das in Blättern sublimirt. In Benzol ist es leicht löslich, mit Barytwasser giebt es ein leicht lösliches Salz zum Unterschied von Anthrachryson, welches sich in Benzol sehr schwer löst und dessen Bariumsalz in Wasser schwer löslich

ist. Es schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 264—265°[1]), die mit dem von Plath[2]) und von Schunk und Römer[3]) berichteten sich decken. Es färbt gebeizte Zeuge nicht.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1709 gr. der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0,4367 gr. CO_2 und 0,0562 gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
C. 70,00,	69,69,
H. 3,33,	3,65.

Diacetylxanthopurpurin

$C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$.

Das Diacetylxanthopurpurin, durch Kochen von Xanthopurpurin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natron, am Rückflusskühler erhalten, bildet aus Alkohol krystallisirt hellgelbe Nadeln und zeigte die von Liebermann[4]) angegebenen Eigenschaften, sowie den Schmelzpunkt 183—184°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0,2037 gr. Substanz lieferten 0,4938 gr. CO_2 und 0,0732 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$.	Gefunden.
C. 66,66,	66,11,
H. 3,74,	3,99.

Um die Indentität des von mir durch Erhitzen von Benzoesäure mit symm. Dioxybenzoesäure mit Schwefelsäure dargestellten Produktes mit Xanthopurpurin noch sicherer festzustellen, wurde versucht, es in Purpurin überzuführen. Das krystallisirte, reine Produkt wurde hierzu mit festem Kali und wenig Wasser geschmolzen. Zuerst wurde die Schmelze durch Abscheidung des schwerlöslichen Kalisalzes des Xanthopurpurins fest, beim weiteren Erhitzen aber wieder flüssig und nahm statt der ursprünglich gelbrothen Farbe eine schön violettrothe Färbung an. Beim Verdünnen erhielt man die prachtvoll rothe Farbe der Purpurinkaliumlösung. Das aus dieser Lösung durch Säure gefällte Purpurin färbt gebeiztes Zeug in der für das Purpurin charakteristischen Weise. Die alkalische Lösung zeigt im Sonnenspektrum die der Purpurinlösung eigenthümlichen beiden dunklen Streifen. Setzt man diese Lösung in einem Reagensglase, von dem die eine Hälfte mit schwarzem Papier umwickelt ist, dem Lichte aus, so wurde der belichtete Theil in

[1]) Alle folgenden Schmelzpunktangaben sind uncorrigirt.
[2]) Plath, Ber. IX. 1204.
[3]) Schunk und Römer, Ber. X 173.
[4]) Liebermann, Ann. 183. 215.



kurzer Zeit vollständig entfärbt, aus diesem Versuche folgt, dass das Purpurin und hieraus wieder, dass auch das zur Schmelze verwandte Xanthopurpurin ohne andere Beimengen war.

Durch diese Condensation und die Arbeit von Liebermann und v. Kostanecki[1]) ist bewiesen, dass sich die Benzoesäure mit Metaoxybenzoesäuren zu Oxyanthrachinonen condensiren lässt. Aus meinen späteren erfolglosen Versuchen über die Condensation von Molekülen von Metaoxybenzoesäuren mit Molekülen von Ortho- und Paraoxybenzoesäuren lässt sich schliessen, dass Benzoesäure mit Ortho- und Paraoxybenzoesäure auch keine Oxyantrachinone liefert.

Zweiter Abschnitt.

Condensation von symm. Dioxybenzoesäure und Gallussäure vermittelst conc. Schwefelsäure.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, war bis jetzt kein Pentaoxyanthrachinon bekannt; es wurde deswegen um zu beweisen, dass sich Molekule verschiedener Metaoxybenzoesäuren vermittelst conc. Schwefelsäure zu Oxyanthrachinon paaren lassen, die symm. Dioxybenzoesäure und Gallussäure gewählt, weil diese ein Oxyanthrachinon mit 5 Hydroxylgruppen liefern müssen. Der Stellung der Hydroxyle in den angewandten Säuren zufolge, kann sich nur ein einziges Pentaoxyanthrachinon, und zwar von der Formel

CO OH
HO OH
OH
HO CO

bilden, allerdings neben Rufigallussäure, welche aus der Condensation zweier Molekule Gallussäure und neben Anthrachryson, welches aus der Condensation zweier Molekule symm. Dioxybenzoesäure entstehen könnte.

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzungen vollkommen und es zeigte sich, dass die Produkte der Condensation unschwer von einander trennbar sind.

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XIX. 321.

Behufs Darstellung des Pentaoxyanthrachinons wurden gleiche Molekule käuflicher Gallussäure und symm. Dioxybenzoesäure mit dem 10fachen Gewicht conc. Schwefelsäure 10—15 Minuten im Oelbade auf 160—170° erhitzt und das noch warme Produkt in viel Wasser gegossen. Die Oxyanthrachinone scheiden sich hierbei in braunen Flocken ab. Nach meinen Beobachtungen ist es gerathen, weder mit der Temperatur höher zu gehen, noch länger zu erhitzen, da sich sonst schmierige Produkte bilden, die das Condensationsprodukt mehr oder weniger schwarz erscheinen lassen, die Reinigung der Oxyanthrachinone erschweren und die Ausbeute verringern.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigte, getrocknet und mit Alkohol extrahirt. Am besten extrahirt man solange, bis der Alkohol nur noch hellgelb gefärbt wird, unterbricht dann die Extraction, trocknet die Masse, pulverisiert und extrahiert von neuem, bis zu demselben Zeitpunkt; man ist dann sicher, dass nur noch Rufigallussäure zurückbleibt. Um die Masse bis zur vollständigen Erschöpfung zu extrahieren, muss man die Operation mehrere Tage fortsetzen, es fand sich, dass wenig einer schwarzen, harzigen Substanz ungelöst zurückbleibt.

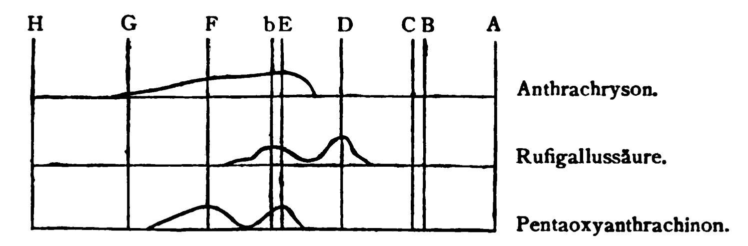
Die Ausbeute an rohen Oxyanthrachinonen ist fast die theoretische, abzüglich 5—10 pCt. zurückgewonnener Oxybenzoesäuren. Obgleich die Rufigallussäure in Alkohol viel schwerer löslich ist als Anthrachryson und das Pentaoxyanthrachryson, gelang es nicht, durch dieses Lösungsmittel die Rufigallussäure aus dem Gemisch vollständig zu entfernen. Das Verhalten der drei Körper gegen andere Lösungsmittel ist ein so ähnliches, dass es nicht möglich war, durch dieselben eine Trennung zu erreichen. Dagegen bot die von Liebermann und v. Konstanecki[1]) zur Trennung von Anthrarufin und Erythrooxyanthrachinon angewandte Methode einen Weg zur Trennung. Man führt das Gemisch in bekannter Weise in die Acetylverbindungen über. Durch mehrmaliges Auskochen des Gemisches der Acetylverbindungen mit Alkohol geht die Acetylverbindung des Pentaoxyanthrachinons in Lösung, während der grösste Theil der in Alkohol schwer löslichen Acetylrufigallussäure und des Acetylanthrachrysons, zurückbleiben. Um die Rufigallussäure vom Anthrachryson zu trennen, zerlegt man am besten ihre Acetylverbindungen wieder durch kalte conc. Schwefelsäure und trennt dann die entstehenden freien Oxyanthrachinon durch

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XIX. 752.

verdünnten Alkohol, von welchem die Rufigallussäure fast nicht aufgenommen wird.

Zur Gewinnung des Pentaoxyanthrachinons zersetzt man dessen Acetylverbindung mit conc. Schwefelsäure in der Kälte, aus der braunrothen Lösung fällt Wasser einen rothen flockigen sehr voluminösen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung kleine rothe Säulen. Es ist äusserst schwer, die Reinheit der drei entstandenen Oxyanthrachinone an ihren Eigenschaften zu erkennen. Die sonst angewandten Methoden, wie Schmelzpunktsbestimmung und Analyse sind nicht brauchbar, da alle drei Körper bei 360° noch nicht schmelzen und ein Gemisch aller drei naturgemäss die Analysenzahlen des Pentaoxyanthrachinons liefern muss.

Das einzig brauchbare Untersuchungsmittel boten die Spektra ihrer Lösungen in conc. Schwefelsäure dar, ein Mittel, welches im Verlauf dieser Arbeit noch einmal mit Erfolg in Anwendung gebracht worden ist, und das sich nach den ausführlichen Untersuchungen von Liebermann und v. Kostanecki[1]) sehr gut zur Unterscheidung vieler Oxyanthrachinone von einander und von ihren Homologen eignet.



Aus der beigegebenen Zeichnung erhellt, dass die Unterscheidung der drei Körper leicht ausführbar ist. Wenn noch eine Spur Rufigallussäure vorhanden ist, so erscheint eine Verdunkelung des Spektrums bei der Linie D, ist dagegen noch Anthrachryson vorhanden, so ist die helle Stelle zwischen den Linien Fund b. wenig oder gar nicht wahrzunehmen und die Verdunkelung bei E nicht scharf begrenzt.

Pentaoxyanthrachinon.

$C_{14}H_3O_2(OH)_5$.

Das Acetylpentaoxyanthrachinon wurde so lange aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt constant war. Dann wurde

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XIX. 2327.



es mit Schwefelsäure zersetzt mit Wasser gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und das getrocknete Pentaoxyanthrachinon einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure zeigte nun das obige Spektrum ganz rein. Die Substanz ergab bei der Analyse:

0,2019 gr bei 120° getrocknete Substanz ergab 0,0584 gr. H_2O und 0,4306 gr. CO_2

Berechnet für $C_{14}H_8O_7$	Gefunden
C. 58,33,	58,16,
H. 2,77,	3,20,

Das Pentaoxyanthrachinon schmilzt noch nicht bei 360° und sublimirt nur schwer unter theilweiser Verkohlung in schönen gelbrothen Blättchen. Leicht löslich in Aceton und in siedendem Alkohol, wird von Aether und Eisessig nur schwer aufgenommen und ist in Benzol, Xylol, Chloroform, Ligroin sowie in heissem Wasser fast unlöslich. Wie alle Oxyanthrachinone ist auch das Pentaoxyanthrachinon eine schwache Säure, in conc. Kali- wie Natronlauge löst es sich mit schön grüner Farbe, während sich Rufigallussäure mit violetter und Anthrachryson mit rothgelber Farbe lösen, in verdünnten Laugen ist es jedoch mit gelber Farbe löslich. Von schmelzendem Kali wird Pentaoxyanthrachinon leicht zersetzt, sodass es nicht möglich war, von demselben aus vermittelst der Kalischmelze zu einem Hexaoxyanthrachinon zu gelangen. In wässrigem Ammoniak löst es sich mit schmutzig gelbbrauner Farbe, die aber beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit, beim Schütteln in wenigen Sekunden eine smaragdgrüne wird. Aus allen Lösungen seiner Salze wird es durch Säuren in rothen Flocken wieder gefällt. Conc. Schwefelsäure löst das Pentaoxyanthrachinon mit braunrother Farbe, Wasser fällt es wieder in rothen Flocken aus. Das Baryt- wie Kalksalz sind braun und in Wasser schwer löslich. Gebeizte Zeuge werden, wie nach der schon früher erwähnten von Liebermann und v. Kostanecki aufgestellten Theorie zu erwarten war, gefärbt. Die Färbung ist sehr ähnlich der durch Rufigallussäure bewirkten es scheint daher, dass das sechste Hydroxyl auf die Färbung nur einen äufserst geringen Einfluss ausübt.

Pentaacetylpentaoxyanthrachinon

$C_{14}H_3(C_2H_3O)_5O_7$.

Die Anwesenheit von fünf Hydroxylgruppen im Pentaoxyanthrachinon lässt sich auch direkt durch seine Acetylverbindung nachweisen. Man erhält dieselbe, wenn man den Körper mit 1,5 Th. entwässertem Natriumacetat und einer zur völligen Lösung aus-

reichenden Menge Essigsäureanhydrid 20 Minuten am Rückflusskühler kocht und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser zersetzt. Der erhaltene Körper wird abfiltrirt, und zuerst mit schwach alkalischem Wasser ausgewaschen, um zuerst Spuren von noch unangegriffenem Pentaoxyanthrachinon zu entfernen, danach solange mit reinem Wasser behandelt, bis das Filtrat neutral reagiert und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Es krystallisirt in hellgelben seidenglänzenden Nadeln, die bei 229° schmelzen, während die Acetylverbindung der Rufigallussäure bei 266° und die des Anthrachrysons bei 253° schmilzt. Das Pentaacetylpentaoxyanthrachinon ist in Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten fast vollständig wieder ab. In Alkalien löst es sich mit grüner Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung wieder Pentaoxyanthrachinon aus.

Die Verbrennung der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2350 gr Substanz lieferten 0,0865 gr. H_2O und 0,4974 gr. CO_2.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_{12}$	Gefunden
C. 58,83,	57,72,
H. 3,61,	4,09.

Anthrachryson.

Sowohl bei der Condensation von Benzoesäure und symm. Dioxybenzoesäure, wie bei der von Gallussäure und symm. Dioxybenzoesäure entsteht in beträchtlicher Menge wie schon oben bemerkt als Nebenprodukt, das von Barth und Senhofer[1]) entdeckte Tetraoxyanthrachinon, das Anthrachryson. Da das Anthrachryson leicht von den anderen Produkten getrennt werden kann, so sind die Eigenschaften desselben etwas näher, als dies seiner Zeit von seinen Entdeckern geschehen ist, festgestellt worden. Das rohe Anthrachryson wurde nach einmaliger Extraktion mit Alkohol mit Thierkohle 10 Minuten in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht; nach dem Abfiltrieren scheiden sich gelbe, seidenglänzende Nadeln von fast reinem Anthrachryson aus. Zur vollständigen Reinigung genügt meist einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Anthrachryson löst sich leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol, Xylol, Aether, Chloroform, Ligroin und Wasser.

---

[1]) Barth und Senhofer, Ann. 164. 109.

Es sublimiert unter theilweiser Verkohlung sehr schön in gelben Blättchen. Bei 360° schmilzt es noch nicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2118 gr bei 120° getrocknete Substanz lieferten 0,0552 gr. H_2O und 0,4801 gr. CO_2

Berechnet für $C_{14}H_8O_6$	Gefunden
C. 61,75,	61,82,
H. 2,94,	2,90.

Tetraacetyltetraoxyantrachinon

$C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$.

Da die Acetylverbindung des Anthrachrysons meines Wissens nach noch nicht bekannt ist, und diese Verbindungen für die Unterscheidung der verschiedenen Oxyanthrachinone von Wichtigkeit sind, so habe ich dieselbe dargestellt. Sie wird auf gewöhnliche Weise durch längeres Kochen des Anthrachrysons am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhalten. Das Anthrachryson lässt sich verhältnissmässig schwer in die Acetylverbindung überführen; man entfernt durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge am besten den letzten Rest unangegriffenen Anthrachrysons. Auf diese Weise erhält man hellgelbe Nadeln, zu deren Reinigung ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig genügt. Die Verbindung ist dann fast weiss mit einem Stich ins Gelbe; dieselbe löst sich in Alkohol und Benzol schwer, in siedendem Eisessig leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in ziemlich grossen Nadeln wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

0,1887 gr der bei 110° getrockneten Substanz ergaben 0,0669 gr H_2O und 0,4134 gr CO_2.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_{10}$	Gefunden.
C. 60,00,	59,74,
H. 3,60,	3,94.

Es wurde versucht, eine Nitroverbindung des Anthrachrysons darzustellen. Rauchende Salpetersäure greift Anthrachryson in der Kälte nicht an, erhitzt man dagegen, so tritt bald eine heftige Reaktion ein und man erhält einen gelben stickstoffhaltigen Körper, der in Wasser sehr leicht löslich, aus seiner conc. wässerigen Lösung durch wenige Tropfen conc. Salpetersäure wieder gefällt wird; derselbe verpufft in der Flamme. Dieses gelbe Pulver schien ein Gemenge verschiedener Nitroprodukte zu sein, die es nicht gelang von einander zu trennen. Jedenfalls ist bei der Nitrirung das Anthrachryson gespalten worden und man hat die Nitroprodukte der symm. Dioxysäure, oder aber, wenn die Spaltung in der zweiten möglichen Richtung erfolgt, die Nitroprodukte einer Dioxysäure (1:2:4).

CO HO
OH OH
OH CO

CO OH
HO HO
OH CO

Um festzustellen, ob das Anthrachryson in der Weise gespalten wird, dass sich Nitroprodukte der symm. Dioxybenzoesäure bilden, wurde die symm. Dioxybenzoesäure ebenfalls nitrirt. Lässt man sehr vorsichtig unter Abkühlung rauchende Salpetersäure in die conc. wässerige Lösung der symm. Dioxybenzoesäure tröpfeln und sorgt dafür, dass man nur einen geringen Ueberschuss an Salpetersäure hat, so erhält man ein Nitroprodukt. Lässt man dagegen die Lösung mit einem Ueberschuss von Salpetersäure stehen, oder setzt man rasch die Säure zu, so tritt Zersetzung ein, und man erhält Oxalsäure. Das erhaltene Nitroprodukt löst sich in heissem Wasser ebenfalls sehr leicht, krystallisirt aber beim Erkalten in gut ausgebildeten Nadeln uud Säulen, auch wird es aus seiner wässrigen Lösung durch Salpetersäure nicht gefällt. Es sind also ganz verschiedene Nitroprodukte, deren weitere Untersuchung unterlassen wurde.

Barth und Senhofer haben schon ohne Erfolg versucht, durch die Kalischmelze vom Anthrachryson zu einem höher hydroxylirten Anthrachinon zu gelangen. Die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche haben zu demselben Resultat geführt. Das Anthrachryson wird sehr schwer vom schmelzenden Kali angegriffen, und gelang es nicht, aus den schmierigen Produkten, welche stets erhalten werden, einen Körper zu isoliren.

Dritter Abschnitt.

Die letzte Frage, die zu beantworten war, ob sich meta-Oxybenzoesäuren mit Para- und Orthooxybenzoesäuren zu Anthrachinonderivaten paaren lassen, wurde in der Weise untersucht, dass man Gallussäure, da dieselbe die Condensation zum Anthrachinonderivat

am besten zeigt, nach einander mit Ortho- und Paraoxybenzoesäure sowie mit β-Resorcylsäure ($CO_2H:OH:OH:1:2:4$) vermittelst conc. Schwefelsäure zu paaren versuchte, gleichzeitig wurde meta-Oxybenzoesäure in diese Untersuchung mit hereingezogen, um einen zweiten Beleg für die Condensation von Molekülen verschiedener meta-Oxybenzoesäuren zu erhalten.

Die β-Resorcylsäure wurde nach den Angaben von Senhofer und Brunner[1]) in Verbindung mit den von Bistrycki und v. Kostanecki[2]) vorgeschlagenen Verbesserungen dargestellt, indem 100 gr rohes Resorcin mit 420 gr Natriumhydrocarbonat und 1000 gr Wasser am Rückflusskühler 1½ Stunden erwärmt und zum Schluss rasch aufgekocht wurden. Nach dem Erkalten wird die β-Resorcylsäure wie das unveränderte Resorcin durch Salzsäure ausgeschieden und die Säure durch Natriumhydrocarbonat vom Phenol getrennt. Durch einmaliges Umkrystallisiren der Säure aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wird die Säure rein erhalten. Die Ausbeute an β-Resorcylsäure war geringer als die von Bistrycki und v. Kostanecki angegebene, sie betrug nur ca. 65pCt.

Condensation von Gallussäure und Metaoxybenzoesäure.

Bei der Condensation von Gallussäure mit Metaoxybenzoesäure vermittelst Schwefelsäure können der Theorie nach sechs verschiedene Oxyanthrachinone entstehen und zwar aus zwei Molekülen Gallussäure, die Rufigallussäure, aus zwei Molekülen Metaoxybenzoesäure, die Anthraflavinsäure, das Benzbioxyanthrachinon und das Anthrarufin.

Schliesslich entstehen aus einem Molekül Gallussäure und einem Molekül Metaoxybenzoesäure zwei isomere Tetraoxyanthrachinone, nach der Formel:

OH, COOH + COOH, OH, OH, OH = CO, OH, OH, HO, CO + $2H_2O$

und HO, COOH, OH + COOH, OH, OH, OH = HO, CO, OH, OH, CO + $2H_2O$

[1]) Senhofer und Brunner, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. W. Math.-Naturwissensch. Klasse, LXXX. II. 504, vgl. Zehnter, Monatshefte f. Ch., II. 468.

[2]) Bistrycki und v. Kostanecki, Ber. XVIII. 1984.

Die entstehenden Tetraoxyanthrachinone sind bis jetzt noch nicht erhalten worden und bezeichne ich dieselben, da sie sich der Stellung ihrer Hydroxyle nach vom Anthragallol ableiten lassen, als Monooxyanthragallole.

Da es schon schwer ist, die vier bekannten Oxyanthrachinone die unter den sechs entstehenden sich befinden, von einander zu trennen, war es wahrscheinlich, dass es mir nur nach vieler Mühe, vielleicht gar nicht gelingen würde, die beiden gleichzeitig sich bildenden unbekannten Oxyanthragallole zu isoliren. Aus diesem Grunde wurde es versucht die Reaktion so zu leiten, dass sich möglichst wenige Oxyanthrachinone bilden. Die Condensation zweier Moleküle Gallussäure zu Rufigallussäure konnte nicht verhindert werden, da dieselbe schon unter 100° beginnt, dagegen condensirt sich die Metaoxybenzoesäure erst bei 170° und es wurde daher versucht, ein Molekül Gallussäure mit einem Molekül Metaoxybenzoesäure unter dieser Temperatur zu paaren. Der Versuch hat ergeben, dass sich die Oxyanthragallole schon bei einer Temperatur von 150° bilden, ohne dass eine Spur von Dioxyanthrachinonen entsteht. Es ist möglich, dass sich bei höherer Temperatur noch mehr Oxyanthragallol bildet, doch würde die Ausbeute an reinen Produkten, durch die Schwierigkeit der dann vorzunehmenden Trennung von den drei isomeren Dioxyanthrachinonen, keine grössere sein.

Die beste Ausbeute an Tetraoxyanthrachinonen wurde erhalten, wenn man gleiche Moleküle Metaoxybenzoesäure und Gallussäure mit dem zehnfachen Gewicht Schwefelsäure zwanzig Stunden langsam erhitzt und die Temperatur nicht über 150° steigen lässt. Auf diese Weise entsteht in überwiegender Menge Rufigallussäure und die beiden Tetraoxyanthrachinone.

Das Condensationsprodukt wurde noch warm in viel Wasser gegossen, es schied sich dann in braunen Flocken aus, und erkalten gelassen, da sich die Oxyanthragallole in heissem Wasser etwas lösen, abfiltrirt mit kaltem Wasser alle Schwefelsäure ausgewaschen und getrocknet.

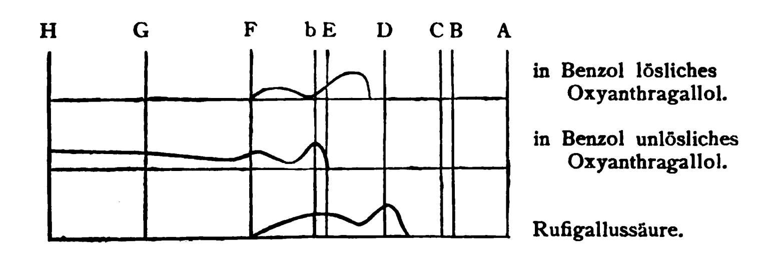
Zur Trennung der drei Körper extrahirt man am besten zuerst das Gemisch mit Alkohol. Da die Oxyanthragallole in heissem Alkohol leicht löslich sind, genügt es, wenn nur kurze Zeit extrahirt wird. Es bleibt dabei der bei weitem grösste Theil der Rufigallussäure und harzige Verunreinigungen zurück. Die alkoholische Lösung wird nun zur Trockne verdampft und der hierbei erhaltene feste Rückstand — die beiden Tetraoxyanthrachinone und etwas

Rufigallussäure — mit siedendem Benzol extrahirt, von welchem nur das eine der beiden Tetraoxyanthrachinone aufgenommen und beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in langen, feinen rothen Nadeln krystallisirt. Da das Tetraoxyanthrachinon in Benzol schwer löslich ist und man bis zur vollständigen Erschöpfung der Masse extrahiren muss, unterbricht man zweckmässig alle drei bis vier Stunden die Operation, trocknet, pulverisirt die Masse und beginnt von neuem.

Der hierbei bleibende Rückstand enthielt das zweite Tetraoxyanthrachinon. Um dasselbe, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist, zu reinigen, hatte man nur nöthig, den erwähnten Rückstand einmal mit wenig wasserhaltigem Alkohol aufzukochen, wobei alle Rufigallussäure ungelöst zurückblieb.

Auch bei den beiden Tetraoxyanthrachinonen ist es schwer zu erkennen, ob man die Körper völlig rein dargestellt hat. Ihre Schmelzpunkte konnten nicht festgestellt werden, da sie beide bei 360° noch nicht schmolzen; doch konnte das schon beim Pentaoxyanthrachinon angewandte Spektrum ihrer Lösungen in conc. reiner Schwefelsäure benutzt werden.

Jedes der drei Oxyanthrachinone hat zwei dunkle Absorptionsstreifen im Spektrum und zwar befindet sich im Spektrum der Rufigallussäure der rechtsliegende Streifen bei der Frauenhofer'schen Linie D. im Spektrum des im Benzol löslichen Oxyanthragallols zwischen den Linien E und D und bei dem in Benzol unlöslichen Oxyanthragallol bei der Frauenhofer'schen Linie b.



In Benzol lösliches Oxyanthragallol.

$C_{14}H_4(OH)_4O_2$.

Das in Benzol lösliche Oxyanthragallol ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus demselben in gelben, kleinen goldglänzenden, aus Benzol in langen feinen, rothen glasglänzenden Nadeln. Es sublimirt ziemlich schwer unter theilweiser Verkohlung

in schönen orangegelben Nadeln. In Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll violetter, in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe. In Barytwasser ist es unlöslich. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Xylol, Cloroform und Aether, fast garnicht in heissem Wasser. Es schmilzt noch nicht bei 350°.

Es färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Rufigallussäure oder Anthragallol, nur erhält man ein schöneres Braun und Grau.

Die Verbrennung ergab:

0,2435 gr bei 120° getrocknete Substanz lieferten 0,5505 gr CO_2 und 0,0686 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_6$	Gefunden
C. 61,75,	61,66,
H. 2,94,	3,13.

Tetraacetyloxyanthragallol.

$C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$.

Das Tetraacetyloxyanthragallol wird durch Acetyliren des Oxyanthragallols mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Es krystallisirt in gelben, mikroskopischen Nadeln, die zwischen 207° und 209° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht in Eisessig und unter theilweiser Zersetzung in Alkohol.

Die Analyse ergab:

0,2167 gr lieferten 0,0741 gr H_2O und 0,4754 gr CO_2.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_{10}$	Gefunden
C. 60,00,	59,83,
H. 3,60,	3,80.

In Benzol unlösliches Oxyanthragallol.

$C_{14}H_8(OH)_4O_2$.

Das in Benzol unlösliche Oxyanthragallol ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen rothen Nadeln. Es sublimirt sehr schwer, unter Verkohlung des grössten Theiles, in kleinen, strahlenförmig gruppirten gelben Nadeln. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit bräunlich gelber, in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe, in Barytwasser ist es unlöslich. In Alkohol, Eisessig und Aceton ist es leicht, in Aether und Wasser schwer löslich. Unlöslich in Benzol, Xylol und Chloroform. Es schmilzt noch nicht bei 360°.

Gebeizte Zeuge färbt es ähnlich wie das erste Oxyanthragallol, nur sind die Farbennuancen nicht so schön.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

0,1963 gr lieferten 0,0569 gr H_2O und 0,4428 gr CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_8O_6$	Gefunden
C. 61,75,	61,55,
H. 2,94,	3,22.

Tetraacetyloxyanthragallol.

$C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$.

Das Tetraacetyloxyanthragallol wurde auf dieselbe Weise wie die anderen Acetylverbindungen dargestellt. Es bildet, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, citronengelbe, schiefe Tafeln und Prismen. Dieselben sind sehr leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 184°.

Die Verbrennung der bei 110° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0,2031 gr ergaben 0,0671 gr H_2O und 0,4435 gr CO_2.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_{10}$	Gefunden
C. 60,00,	59,56,
H. 3,60,	3,67.

Bei den Tetraoxyanthrachinonen liegt jetzt der interessante Fall vor, dass drei Isomere desselben gut bekannt sind, die sich in Folge der Stellung ihrer Hydroxyle in der Färberei gänzlich verschieden verhalten. Das Rufiopin durch Condensation der Opiansäure vermittelst conc. Schwefelsäure erhalten, mit der doppelten Alizarin-Stellung seiner Hydroxyle färbt wie Alizarin. Die Oxyanthragallole färben, weil zwei ihrer Hydroxyle Alizarin-Stellung besitzen, gleichfalls die Beizen, aber in Folge der Anwesenheit eines dritten Hydroxyls in demselben Kern mit vom Alizarin ganz verschiedenen Farben, und alle unter sich wie mit dem Anthragallol, dem Pentaoxyanthrachinon und der Rufigallussäure, welche letzteren gleichfalls Oxyanthragallole sind, gleich.

Das Anthrachryson endlich, in dem die Hydroxyle keine Alizarin-Stellung einnehmen, färbt nicht. Dass das Pentaoxyanthrachinon und die beiden oben beschriebenen Oxyanthragallole färben, bestätigt die von Liebermann und v. Kostanecki[1]) aufgestellte Hypothese über das Färbevermögen der Oxyanthrachinone. Aus den Nuancen der Farben scheint hervorzugehen, dass diejenigen Hydroxyle, die in dem Kern sich befinden, in dem keine Alizarin-

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ber. XVIII, 2146.

Stellung der Hydroxyle sich befindet, fast keinen Einfluss auf die Färbung haben.

Die Condensation der Gallussäure mit Orthooxybenzoesäure, der Salicylsäure, die bereits von Klobukowsky[1]) ohne Erfolg versucht worden ist, führte, obgleich bei verschiedenen Temperaturen und Mengenverhältnissen gearbeitet worden ist, zu keinem Resultat, es wurde nur Rufigallussäure erhalten. Dasselbe negative Resultat hatte auch der Versuch der Condensation der Paraoxybenzoesäure und der β-Resorcylsäure mit Gallussäure.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass auch das zweite Molekül Oxybenzoesäure ein Hydroxyl in der Meta-Stellung zur Carboxylgruppe haben muss. Wahrscheinlich liegt auch hier noch die Bildungstemperatur der Oxyanthrachinone höher als die Zersetzungstemperatur der Benzoesäuren. Es liesse sich also nur dann ein Erfolg dieser Condensationen erwarten, wenn man ein Reagens findet, welches energischer als conc. Schwefelsäure zu condensiren vermag, bei dem man also die Operation bei einer niedrigeren Temperatur vornehmen könnte.

---

[1]) Klobukowsky, Ber. X. 880.

Vorstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Liebermann im organischen Laboratorinm der technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer sowie dessen ehemaligen Assisten Herrn St. von Kostanecki spreche ich auch an dieser Stelle für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen aufrichtigsten Dank aus.

